

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—92911

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 59/42  
59/50  
59/62

識別記号

庁内整理番号  
2102—4 J  
2102—4 J  
2102—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)7月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 常温硬化性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭54—168228  
⑰ 出 願 昭54(1979)12月26日  
⑱ 発 明 者 大岡正隆  
大宮市日進町1—494—3

⑲ 発 明 者 棚座基安  
習志野市谷津3—29—10—226  
⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

明 細 書

1 発明の名称

常温硬化性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

- (A) カルボン酸無水基を含有するビニル系重合体、  
(B) エポキシ化合物、  
(C) 1分子中にそれぞれ少なくとも1個の、カルボン酸無水基と反応しうる活性水素を有する基および3級アミノ基を含有する化合物、および必要に応じて  
(D) 1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する化合物  
を含んで成る常温硬化性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は塗料をはじめとして、接着剤、シーリング剤などの用途にも有用な、常温におけるすぐれた硬化性を有す

る樹脂組成物に関するものである。

近年、耐候性が良好な常温乾燥型塗料としてアクリルラッカー、あるいはポリイソシアネート硬化型のウレタン塗料が広く使用されつつあるが、前者ラッカーの場合には低価格であるというメリットがあるという反面、架橋型塗料に比して塗膜物性が劣るし、逆に後者塗料の場合には、塗膜物性はすぐれるが、イソシアネートに起因する毒性あるいは価格などの点に問題があり、いずれも好ましいものとはいえない。

そのために、新しい硬化システムの開発研究も活発に行なわれてきているが、未だに満足できる性能を有するものは得られていないのが現状である。

しかるに、本発明者らはこうした実情に鑑みて鋭意研究した結果、カルボン酸無水基を有するビニル系重合体をベースポリマーとし、エポキシ化合物を硬化剤成分とし、酸

無水基と反応性を有する活性水素を有する基および3級アミノ基を含有する化合物を上記ベースポリマーへの官能基付与成分として、さらに必要の場合には、アルコール性水酸基含有化合物を配合することにより、常温での硬化性にすぐれた、安価な樹脂組成物が得られることを見出して、本発明を完成させたものである。

すなわち本発明は、このように(A)カルボン酸無水基を含有するビニル系重合体、(B)エポキシ化合物、(C)1分子中にそれぞれ少なくとも1個の、カルボン酸無水基と反応しうる活性水素を有する基および3級アミノ基を含有する化合物、および必要に応じて(D)1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する化合物から成る常温硬化性の樹脂組成物を提供するものである。

ここにおいて、上記したカルボン酸無水基含有ビニル系重合体(A)とは、たとえば、無水マレイン酸、無水イタコン

- 3 -

トン酸、あるいは水酸基を有するビニル系単量体と多価カルボン酸無水物との付加物などのカルボキシル基含有単量体；さらには酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドあるいはN-メチルピロリドンなどである。

そして、上記カルボン酸無水基を有する単量体の使用量は硬化性、耐水性、耐アルカリ性などの点から2〜30重量%の範囲が好ましく、他方の共重合性単量体の使用量は98〜70重量%である。

これら上記した単量体から酸無水基含有ビニル系重合体(A)を調製するには公知のいずれの方法によつても可能であるが、とくに溶液ラジカル重合による方法が最も好ましく、それにはトルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエ

- 5 -

酸などの酸無水基を有する単量体と、これらと共重合可能なビニル系単量体とを共重合させることによつて得られるものを指称するものである。

そのうち、後者の共重合可能なビニル系単量体として代表的なものを例示すれば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのアクリル酸エステル類；イタコン酸、フマル酸もしくはマレイン酸などのモノまたはジアルキルエステル類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族不飽和炭化水素類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸もしくはクロ

- 4 -

ーテルアセテートなどのエステル系あるいはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系の溶剤と、さらにアゾ系または過酸化物系の如き公知慣用の重合開始剤とを用いて常法により重合するのがよい。

このさい、1-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸アルキルエステル、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸などのメルカプタン類や $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどの分子量調節剤を用いて行なうこともできる。

また、前記したエポキシ化合物(B)としては「カージュラ E-10」(オランダ国シエル社製分岐脂肪酸のグリシジルエステル)、 $\epsilon$ -ブチル安息香酸のグリシジルエステルなどのモノエポキシ化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、

- 6 -

グリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノール-Aのジグリシジルエーテルなどの如き多価アルコールのポリグリシジルエーテル；フタル酸のジグリシジルエステル、イソフタル酸のジグリシジルエステルなどの如き多価カルボン酸のグリシジルエステル；ビスフェノール-Aないしはビスフェノール-Aのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ヒダントイン環含有エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸のグリシジルエステルエーテル、そして側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体などが代表的なものである。

さらに、前記した1分子中にそれぞれ少なくとも1個のカルボン酸無水基と反応しうる活性水素を有する基および3級アミノ基を含有する化合物(C)とは、たとえば、該酸無水基と反応しうる活性水素を有する基として、たとえば水

- 7 -

に用いられる上記2級アミンとして代表的なものにはジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、エチレンジアミンなどがあり、さらにはメチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの1級アミン類とエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキセンオキシド、ドデセンオキシド、ステレンオキシド、ブチルグリシジルエーテルあるいは前記した如き「カー、ジユラE-10」もしくは「エポキシ安息香酸」のグリシジルエステルなどのモノエポキシ化合物との付加物が挙げられ、他方、上記エポキシ化合物として代表的なものには、以上に掲げられたようなモノまたはポリエポキシ化合物が含まれる。

さらに、前記化合物(C)としては、以上に例示した3級ア

- 9 -

ミン基、1級もしくは2級のアミノ基またはチオール基の如き基を有する化合物を指称するものであり、それらの化合物のうちで最も好ましいものは次に掲げるような3級アミノ基を有するアミノアルコール類であり、たとえば2級アミン類とエポキシ化合物とを反応して得られるものである。

かかる3級アミノ基を有するアミノアルコールの代表的なものを例示すれば、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ジイソプロピルアミノエタノール、ジブチルアミノエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、N,N-ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアミン、N,N-ジエチル-2-ヒドロキシプロピルアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどであり、該アミノアルコールを得るため

- 8 -

に、エタノールアミン、プロパノールアミンなどのアミノアルコールとジメチルエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどの3級アミノ基を有するアクリルモノマーとの付加物や、たとえばジメチルアミノエチルメタクリレートとβ-ヒドロキシエチルメタクリレートとの重合によつて得られる側鎖に3級アミノ基と水酸基との両方を有するビニル系重合体も使用できる。

なお、前記した1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する化合物(D)の代表的なものを例示すれば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコールなどの1価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリ

- 10 -

コール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール；さらには、これらの多価アルコールとカプロラクトンとを反応して得られるポリカプロラクトンポリオール、あるいは水酸基を有するポリエステル、アルキド樹脂もしくはビニル系重合体などである。

本発明組成物は前記した酸無水基含有ビニル系重合体(A)に、それぞれ前記したエポキシ化合物(B)、活性水素基と3級アミノ基との両方を有する化合物(C)、および必要に応じて、アルコール性水酸基含有化合物(D)を配合せしめることにより得られるが、このうち該化合物(C)の配合量は、該化合物(C)中の水酸基当量数/ビニル系重合体(A)中の酸無水基当量数の比が0.05~2.0なる範囲になるように選ばれ、また上記化合物(B)の配合量は、〔ビニル系重合体(A)中の酸

- 11 -

においてしばしば問題とされる毒性の懸念もない。

したがって、本発明組成物は従来のウレタン塗料が使用されている自動車補修、木工、建材あるいはプラスチックなどの各種用途に有効に使用できる。

また、本発明組成物は、単に前記したような塗料のみに限られず、接着剤あるいはシーリング剤などの用途にも使用できるものである。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、特に断らない限り、部はすべて重量基準であるものとする。

#### 参考例1 (ビニル系重合体(A)溶液の調製例)

温度計、攪拌装置、滴下ロウ斗、窒素導入管および冷却管を備えた3ℓフラスコに、トルエン400部およびセロソルブアセテート300部を仕込み、窒素気流下で110℃に昇温した。次いで、同温度でスチレン200部、メチルメタクリレート331部、n-ブチルメタクリレート

無水基当量数+化合物(C)中の3級アミノ基当量数〕/該化合物(B)中のエポキシ基当量数の比が0.5~2.0なる範囲になるように選ばれ、さらに上記化合物(D)を配合する場合においては、上記化合物(C)および該化合物(D)の合計配合量は、化合物(C)および化合物(D)中の水酸基当量数の合計/ビニル系重合体(A)中の酸無水基当量数の比が0.05~1.0なる範囲になるように選ばれるのが好ましい。

かくして得られる本発明の組成物をそのまま用いて、あるいはさらに必要に応じて顔料、溶剤、添加剤などを配合して調製された塗料は、これを被塗物に塗布し、常温に1~2日程度放置し、あるいは必要ならば60~100℃で20~30分間乾燥させることによつて充分に硬化せしめることによつて、機械的強度のすぐれた塗膜が得られる。

さらに、本発明組成物から得られる塗料は、ウレタン塗料に比して著しく安価であり、しかもこのウレタン塗料に

- 12 -

200部、n-ブチルアクリレート200部、無水マレイン酸69部、アゾビスイソブチロニトリル10部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート10部、t-ブチルパーオキシベンゾエート3部、トルエン200部およびセロソルブアセテート100部から成る混合物を4時間で滴下し、しかるのち同温度に15時間保持して、不揮発分52.1%、ガードナー粘度S~Tおよびガードナーカラー1以下の、酸無水基を有する重合体溶液(A-1)を得た。

#### 参考例2 (同上)

メチルメタクリレートの量を269部、無水マレイン酸の量を138部に変更する以外は、参考例1と全く同様の操作を繰返して、不揮発分53.0%、ガードナー粘度W~Xおよびガードナーカラー1以下なる、酸無水基を有する重合体の溶液(A-2)を得た。

- 14 -

- 13 -

第 1 表

## 参考例3 (同 上)

メチルメタクリレートのを321部に変更し、かつ、  
無水マレイン酸の使用に替えて無水イタコン酸79部を使  
用する以外は、参考例1と全く同様に行なつて、不揮発分  
51.5%、ガードナー粘度Rおよびガードナーカラー1以  
下なる、酸無水基を有する重合体の溶液(A-3)を得た。

## 実施例1~4

第1表に所定の配合に従つてクリアー塗料を調製し、こ  
れをドクターブレードにより磷酸亜鉛処理鋼板に約60μ  
の膜厚になるように塗布したのち、23℃で2日間乾燥し  
た。

これら各種の塗膜についての性能試験の結果は第1表に  
示す。

		実 施 例			
		1	2	3	4
配	酸無水基含有重合体 (A-1)	100部	—	—	100部
	同 (A-2)	—	100部	—	—
	同 (A-3)	—	—	100部	—
	ジグリセリンポリグリシジルエーテル (註1)	—	16.5部	—	—
合	ソルビトールポリグリシジルエーテル (註2)	9部	—	12部	—
	エチレングリコールジグリシジルエーテル (註3)	—	—	—	6.1部
	ジメチルアミノエタノール	1.6部	3.2部	—	1.6部
	ジエチルアミノエタノール	—	—	4.1部	—
塗膜性能	ジエチレングリコール	—	—	—	0.8部
	鉛 筆 硬 度	H			
塗膜性能	エリクセン値 (mm)	>7			
	耐 衝 撃 値 (1/8インチ)(500g×cm)	40	>50	—	40

註1) エポキシ当量155のもの、註2) 同170のもの、

註3) 同115のものをそれぞれ使用した。

-15-

このように、本発明組成物から調製された塗料はすぐれ  
た塗膜物性を有するものであることがわかる。

-16-

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社